[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808738.6

BEOT AVAILABLE CO.

[11]公开号 CN 1309820A

[43]公开日 2001年8月22日

[22]申请日 1999.6.11 [21]申请号 99808738.6

[30]优先权

[32]1998. 6. 12 [33]SE [31]9802103 -3

[86]国际申请 PCT/SE99/01046 1999.6.11

[87]国际公布 WO99/65098 英 1999.12.16

[85]进入国家阶段日期 2001.1.17

[71]申请人 朱 斌

地址 瑞典斯德哥尔摩

[72]发明人 朱 斌

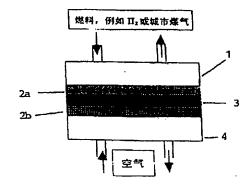
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 代理人 段承恩

权利要求书1页 说明书9页 附图页数3页

[54]发明名称 燃料电池

[57]摘要

一种产生电能的燃料电池,包括:燃料腔(1),阳极(2a),阴极(2b),布置在上述阳极和阴极之间的电解质(3),氧化剂腔(4);所述腔(1和4)围绕着上述的阳极、阴极和电解质,在该装置中从燃料腔流过的燃料在阳极氧化从而产生电能。燃料电池中所述的电解质(3)为陶瓷复合电解质,它包括至少一种盐和至少一种氧化物的组合。



权利要求书

1. 一种产生电能的燃料电池,包括:

燃料腔(1), 阳极(2a),阴极(2b),布置在上述阳极和阴极之间的电解质(3),氧化剂腔(4),上述的腔(1)和(4)围绕着阳极、阴极和电解质,在该装置中从燃料腔流过的燃料在阳极氧化从而产生电,

其特征在于:所述的电解质(3)是陶瓷复合电解质,它包括至少一种 盐和至少一种氧化物的组合。

- 2. 根据权利要求 1 所述的燃料电池, 其中电解质能包含高达 99%的盐组份。
- 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的燃料电池, 其中所述的电解质中的氧化物能够是任何一种合适的氧化物, 例如氧化铝或 SiO₂等。
- 4. 根据权利要求 1 到 3 中的任何一项的燃料电池,其中所述电解质含有的盐能选自所有能使得 SOC 材料具有特定离子导体的功能的盐,这些离子如 H^+ , O^2 , 或其它荷电离子例如阳离子 Li^+ , Na^+ , K^+ 或阴离子, CO_3^2 , $C1^-$ 和 F^- 等, 或它们的混合,优选使用廉价的盐如各种天然盐,例如 NaCl,和具有类似性能的合成的化合物。
- 5. 根据权利要求 1 或 2 所述的燃料电池,其中所述电解质包括氧化铈基氧化物-盐化合物,例如 $GCO-MC1_x$,含有 1-50%的盐。
- 6. 根据权利要求 1 到 4 中的任何一项的燃料电池,其中所述的电极包括两元氧化物,例如 A_xB_yO_z(A, B=Li, Mg, Ca, Sr, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Y, La, Ce, Zr, Ti 等), 典型为, LiMO₂(M=Ni, Co, Mn), Ce_{1-x}B_xO_{2-y}, MnO₂和 La_{1-x}Sr_xMnO₃。
- 7. 根据权利要求 1 或 2 的燃料电池,其中所述的电解质包括卤化物和氢卤化物基复合物。
- 8. 根据权利要求 1 或 2 的燃料电池,其中所述的电解质为硫酸盐基材料用于含硫燃料,欲作为高耐硫的 CFC 装置,起到气体预处理站的效果,欲和 MCFC 电厂结合。

明书

燃料电池

本发明的领域

本发明涉及燃料电池,更确切地说本发明涉及中温燃料电池。

本发明还涉及催化剂和膜反应器,例如氢发生器和透氢装置。

此外,本发明还涉及处理有害气体的装置,例如除硫和废氯气处理等。

本发明的背景

燃料电池是一个电化学池,通过一个包括本质上不变的电解质-电极系统的过程它能连续地将燃料和氧化剂的化学能转变为电能。燃料电池在高效率下工作其排放远低于绝大多数严格规定的标准。燃料电池系统具有模块化的优点,因此它们能被建造成适应广泛的功率需要,从几百到数兆瓦。

基本的燃料电池原理相同于熟知的电化学电池。其差异是:在电池的情形,化学能是储存在电池物质的内部。当这个能量被转变为电能,电池必须被废弃(原电池)或再充电(二次电池)。而在燃料电池的情形,燃料和氧化剂提供的化学能存储在发生电化学反应的电池的外部。

燃料电池包括阳极,电解质和阴极。燃料在阳极氧化,氧化剂在阴极还原。反应能被描述为'冷燃烧',水作为该燃烧的产物。在阳/阴极之间是电解质。

在燃料电池的冷燃烧过程中对应于一个自由能的变化产生的电能由如下的吉布斯-霍尔赫兹方程(1)决定:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S = U * n * F \tag{1}$$

 Δ H是当水从它的元素形成(对应于在常温常压下开放的氢气燃烧的热能释放)的焓变,单位为 J/mole, T, 绝对温度,单位K, Δ S 是熵变,单位为 J/K*mole; U 是燃料电池的开路电压, n, 反应中消耗的电子数(对氢/氧电池中产生的每一个水分子, n=4), F 是法拉第常数

(96485As/mole).

燃料电池电极的电流密度受反应物的限制,通常小于 A/cm²。

实用上,按使用的电解质类型来简单地区分燃料电池系统。下面的名称和缩写经常在文献中使用:碱性燃料电池(AFC),磷酸盐燃料电池(PAFC),固体/熔融态燃料电池(SSFC),例如:熔融碳酸盐燃料电池(MCFC),固体氧化物燃料电池(SOFC)和质子交换膜燃料电池(PEMFC)。下面将进一步描述以上提到的各种燃料电池。

AFC 被用在如航天和军事工业, 例如潜水艇。

今天固体/熔融态燃料电池(SSFC)为三种基本类型,PEMFC(聚合物电解质),MCFC(熔融态碳酸盐)和SOFC(固体氧化物)。

用熔融碳酸盐(MCFC)构造的固体燃料电池通常有低的效率。

PEMFCs 使用质子交换膜为电解质。电解质膜中存在的水限制了操作温度低于100℃。在这个温度下导致低的电极动力学和低的耐燃料杂质(例如一氧化碳(CO))的能力。结果无论是碳氢化合物还是从碳氢化合物重整制得的氢(不可避免的含有 CO)都不能直接用作 PEMFCs 的燃料。PEMFC 的进一步发展是能耐较高温度,例如200℃的聚合物电解质隔膜。

MCFCs 使用容纳于基质中的熔融碱碳酸盐为电解质。这样的一个装置需要操作温度在大约 650℃以维持一个熔融态以保证足够的离子电导率。虽然已有 MCFC 出现在市场,仍然存在一些技术的问题严重阻碍其商业化进程,主要涉及严重的材料腐蚀问题。

SOFCs 通常使用陶瓷隔膜 (YSZ)。受其离子电导率的限制,YSZ 需要操作温度大约为 1000°C,因此造成对连接,密封和组装材料相当的限制。然而,作为固体电解质,即氧化钇 (Y_2O_3) 和氧化锆 (Z_rO_2) 的混合物,避免了液态处理和腐蚀方面的问题。电解质中电荷的转移是通过氧离子 (0^2) 来实现的。阳极为镍/氧化锆的金属陶瓷证实是合适的,阴极使用锰酸镧 $(LaMnO_3)$,但仍然需要一些研究。

对于质子传导的情形电极反应总结如下:

阳极反应: H₂(g) → 2H⁺+2e⁻

阴极反应: 2H+2e-+1/20,(g)→H20(g/1)

总反应: $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$

作为阴极反应使用仅仅氧(或空气)为氧化剂,不必再循环从阳极排出的二氧化碳,因此相当简化了系统。一氧化碳不使电极中毒而能用为燃料。在 SOFC 发展中的困难起于在高温下 (1000℃) 电池之间互相连接,即电池之间的接触面积和密封的不稳定性。热循环也是一个问题。限制了这些系统的应用。有一些中温氧化物燃料电池的研究,这些是氢一氧电池,固体材料是质子交换的β-氧化铝。对这种类型的固体质子导体的操作温度为 150-200℃。

燃料的內重整也是可行的。对所有现行燃料电池技术硫是一个大问题,需要昂贵的燃料处理系统,这也大大降低了燃料电池系统的效率。 硫酸盐基电解质对 H_2S 和任何含硫气体如天然气是化学稳定。使用 Li_2SO_4 为电解质已被测试,如 D. Peterson 和 J. Winnick,描述于 J. Electrochem. Soc., 143 (1996) L55.

催化剂被用来增加传统燃料电池的电流输出。它们是氢和氧驱动的加法尼电池。通常这些电池用的是天然气中的氢来供给燃料。也有其它的技术基于甲醇,但它们还不成熟。

另一种新型燃料电池被发现于 1991 年。它使用一种催化剂能使糖完全燃烧,于是在低温,恰低于 100℃,形成二氧化碳和水(Larsson Ragnar 和 Folkesson Börje, Lund University, Sweden),被称为 'SuFuCell'。这种电池使用生物质燃料,保存了全球的石油和天然气储量。在电池中产生的二氧化碳被再利用,用光合作用制造新的糖或淀粉。能使用所有类型的碳水化合物诸如淀粉,纤维素等。

虽然已有的使用糖的燃料电池技术提供了上述诸多可能性,但仍然 需要电池具有较好的性能同时不那么昂贵。

发明概述

本发明涉及所谓中温陶瓷燃料电池(ITCFCs),其目的在于提供包括复合陶瓷电解质的燃料电池,这种燃料电池避免了以上描述的各种缺陷。

本发明的一个具体实施方案包括陶瓷隔膜(CM)(电解质)和采用该隔膜的 ITCFC, 所述隔膜是基于盐-氧化物陶瓷复合材料的隔膜(电解质)。

根据本发明的一个优选实施方案, 陶瓷隔膜(电解质)是致密的和气密的。

根据本发明另一优选实施方案,在 ITSOFCs (300 - 800℃)(中温氧化物燃料电池)中操作的隔膜(电解质)是氧离子传导性的,例如以氧化铈基氧化物的复合材料,象钆掺杂的氧化铈(CGO)和盐以及其它可能的无机化合物为基础。

根据本发明另一优选实施方案,在 ITCFCs(中温陶瓷燃料电池)中操作的隔膜(电解质)是基于卤化物-和氢卤化物基陶瓷的质子传导复合陶瓷。这种复合陶瓷涉及至少两种不同的分立相的混合物。

本发明再另一优选实施方案提供了一种燃料电池,包括:

燃料腔

阳极

阴极

布置在上述阳极和阴极之间的电解质,

氧化剂腔,所述的各腔围绕着上述的阳极, 阴极和电解质。

在该装置中从燃料腔流过的燃料,例如,氢气在阳极氧化从而产生电能。其中所说的电解质是陶瓷复合电解质,包含至少一种盐和至少一种 氧化物。

在一些极端情形, 电解质也可以不含有氧化物相, 而是两相盐/无机化合物, 包含至少一种固相, 例如两个氯化物相, 或一个氯化物固相和一个熔融相, MOH (M=Li, Na, K)等。

电极, 即阳极和阴极优选为多孔的。

电解质能含有盐最高到 99%。盐能够为固相或熔融相。有些情况下,可能是 100%的盐具有两个相,例如,两相氟化物(氯化物)或氟化物混有其它盐,象 MH_x (M=Li, Na, Ca 等, x=1,2)或 MClx(M=Li, Na, Ba, Sr 等, x=1,2)。

盐(熔融相或固相) - 氧化物复合物 (SOC) 能从所有的盐和氧化物中选择,它们能使得 SOC 材料具有特定离子导体的功能,(例如, H^{\dagger} , O^2 或其它荷电离子,如阳离子 Li^{\dagger} , Na^{\dagger} , K^{\dagger} , 或阴离子, CO_3^{2-} 、 $C1^-$ 和 F^- 等),或

它们的混合。特别合适的盐和氧化物可以为诸如各种天然盐,NaCl 等和氧化物, Al_2O_3 等,以及具有类似特性的合成化合物。

特殊的 SOC的例子包括如: 一)具有好的 Cl⁻传导性的氯化物 (chlorite) 盐及其复合物。于是本发明的燃料电池也能用于处理工业废氯气。二) 氯化物/氢氯化物 – 基氧化铝复合物,具有优良的质子导电。三) 某些情况下,纯盐体系,例如,两相氟化物 (氯化物) 或混有其它盐的氟化物,例如, MH_x ,(M=Li, Na, Ca等,x=1, 2)或 MCl_x (M=Li, Na, Ba, Sr等,x=1, 2)用于质子传导。

在一些极端情况下, 电解质可由 100%的两个氟化物相组成。

氧化物几乎可以是任何合适的氧化物,例如氧化铝,具有明显的电子和离子传导。电解质中的材料具有高的离子传导是重要的。

使用的燃料可以如 H2或城市煤气。

中温(300-800℃)允许使用廉价的金属为电极和相互连接材料,这避免了使用高温(1000℃)材料和技术难题,也降低了成本。

此外,本发明的燃料电池能操作为陶瓷膜电化学反应器。为无机膜发展起来的各种制作技术如挤压成型,带式注浆,流延法能用来制作多孔陶瓷支撑体;带式注浆和溶胶-凝胶/悬浮法,CVD技术能方便地用来制作多孔电极和致密电解质膜。

对于高电压装置的构造,所有现行高性能氧化物电极例如各种二元氧化物, $A_xB_yO_z$ (A, B=Li, Mg, Ca, Sr, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Y, La, Ce, Zr, Ti 等),象 $Ce_{1-x}B_xO_{2-y}$, MnO_2 和 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, 以及盐-氧化物陶瓷复合电极均可使用。

因为上面的装置在某些情况下具有不同加伏尼电池的联合特征,例如,燃料电池和电池的结合,如此能够获得一个比通常燃料电池高的电压。

根据本发明上述的装置是一个理想的高功率产生源。其中一个原因是组成该装置的材料可以大规模地获得且成本很低。此外,不同于传统的低温燃料电池,即低于 200°C,该装置不需要昂贵的催化剂。按照本发明上述的装置能在 300 到 800°C 的中温工作。

从氟化物基的陶瓷复合电解质燃料电池得到的结果显示了 750℃下短路电流密度接近于 1000mA/cm², 功率峰值为 180mW/cm², 对应于低于300mA/cm²(0.6V), 见图一。然而这可以被进一步大大改进, 因为上述结果仅仅是对未优化的块状电解质获得的。通过本领域熟练技术人员使用该项技术将能明显改进其性能。关键问题是需要使用陶瓷膜技术优化电解质并对此新型陶瓷燃料电池(CFCs) 发展更有效地和相匹配的电极材料。

附图简述

参考上述的优选实施方案,下面用例子的方式结合附图对本发明作进一步描述:

图 1 阐明本发明的燃料电池:

图 2 根据本发明的一个实施方案,举例说明 450℃下开路电压与时间的关系:

图 3 根据本发明的一个实施方案, 举例说明开路电压与温度的关系;

图 4 为使用商品化的 NaCl 盐作电解质主要成分之一的燃料电池装置 典型的电流-电压(I-V)特性曲线;

图 5 为使用氢氟化物基复合电解质的燃料电池装置典型的 I-V 特性曲线:

图 6 对图 5 的燃料电池显示其在各种电流输出时工作的放电曲线。

优选实施方案详述

根据本发明涉及图 1 的燃料电池实质上是由两个多孔电极 2 被一个致密的质子或氧离子传导的盐-氧化物(或复合物)的电解质 3 隔开而组成,其中阳极 2a 和阴极 2b 可由例如尖晶石、钙钛矿氧化物制成,围绕电极 2 的燃料和氧化剂腔, 1 和 4,能由金属,例如不锈钢制成。

燃料在燃料腔中循环,部分燃料在阳极被氧化。同时空气在阴极被 还原。

由于电化学反应: H₂ + 1/20₂ = H₂0 发生在阴极一边(质子传导情况下), 燃料电池的产物水能与空气(氧)一起排出, 所以燃料能被再循环使用而不需要除水。于是容易简化装置, 降低燃料费用同时也增加燃料-

能量转化效率。

在图 1 中装置的燃料自由能变化对应于一个室温下 (25℃) 1.23V 的开路电压 (OCV)。对高的温度下,这个 OCV 值遵循一个线性降低的曲线关系,在 1.0 和 1.2V 之间。能获得高达 1.8V 的装置仅仅对应于有限的电极对材料。这样高的电池电压假设为通常电池和燃料电池的联合效应。

电流输出和操作效率

在图 5 中 740℃和 0.6V 电池电压下电流输出为 300 mA/cm², 对应功率为 180mW/cm²。电池电压的工作电效率为 0.6/1.2=50%。通过电解质电导率和匹配电极材料,这个效率能被进一步增加。操作中大部分功率损失被确认应归于界面损失,因为氧化物电极没有很好地与盐电解质匹配。

电压

电压依赖于电解质和电极两者。一个不寻常的高电压装置的例子的构造为:

掺杂 NiO./盐-氧化物陶瓷复合材料/LaSrCoFeO。

材料

盐,特别地,氯化物,氯化物,和含有 MH_x 的氢型卤化物等和氧化物的复合物已被成功地合成以用于电解质材料,其中有些也用作电极材料,应用于中温即 300 至 800℃燃料电池 (ITFC)装置。这些材料可用天然资源或合成的技术具有很大的材料选择的灵活性以及容易制备,大规模生产和廉价的优点。

使用合成的盐-氧化铝复合物,至少包含 99.9%盐,如 NaC1 作为主要成分来制备质子传导的盐-氧化物复合陶瓷是可能的。使用 MC1x-基的复合电解质的燃料电池装置在 300 到 700℃之间已取得了 1.0 到 1.4V 的电池电压。对燃料电池能获得数百 mA/cm²。

由于硫酸盐基电解质对 H₂S 有优良的化学稳定性, 其燃料电池能使用 H₂S 为燃料, 它可以作为一种除硫和处理危险气体的装置。这个装置能在稳定电流输出下连续的工作。在运行中硫和水分别在阳极和阴极收集到, 显示除硫和电产生的成功。如此, 与传统的气体提纯处理站相比, 这种

装置可以使用天然气,煤气和其它含硫气体为燃料而没有高的附加代价,加之有额外电能的产生。

氟化物基电解质的 CFCs 已能使用各种液体燃料操作。直接使用后勤的燃料例如乙醇或煤油将简化燃料电池技术进入商业化市场的进程。使用乙醇或甚至汽油为燃料是可能的。

ITCFCs 显示了对使用液体燃料独特的优点应归于其在中温区的高质子传导和快速电极动力学而不使用昂贵的催化剂。直接乙醇 CFC 装置已在 700℃下工作获得高达 200mA/cm²。

下面更多的例子仅仅意于阐明发明,而不能作为限制。

实施例

不寻常例子

例 1

在环境气氛中,根据本发明的图 1 所示的装置显示了 0CV 在 0.4 到 0.6V 之间。对两个电极能够提取的电流迅速地下降。只要对掺杂 NiO_x 阳极提供氢气并对 LaSrCoFeO 阴极供空气,0CV 立即上升到约 1.0V 并随时间逐渐增加到约 1.5 到 1.8V。当停止氢气供给,0CV 首先急剧下跌然后随时间逐渐减少。这些观察资料示意于图 2。通过交换电极端,即,氢气向 LaSrCoFeO,空气向掺杂 NiO_x 电极供给,来完成进一步的测试。此时该装置显示了 0CV 接近于前者的 0CV 值但为负值 (即与前者反符号)。

图 3 显示了本发明装置使用不同盐电解质的两条曲线。几十到几百 mA/cm² 能够从该装置获得。一个典型的电流密度 - 电压曲线 (I - V 曲线) 示于图 4。

例 2(无电极构型)

当只使用 Gd_xCe_{1-x} 电解质而不用电极来构造燃料电池装置,这种'无电极构型'燃料电池装置的 OCV 是 0.96V, 即约 0.2V 高于传统的具有电极和相同电解质构型的装置。但从该装置仅仅获得约 $2mA/cm^2$ 。该功能是基于离子传导的 Gd_xCe_{1-x} 块状材料为电解质,当与气体反应在它的每个表面能引起明显的电子和离子导电而分别具有阳极和阴极的功能。发现该

装置的性能受限于空气表面,因为在空气(或氧气)端 Gd_xCe_{1-x} 不能造成足够的电子导电,形成于是一种只用一个电极例如 Pt 或 Ag(浆)为阴极的改进的构型,即:

(H₂)Gd_xCe_{1-x}/Pt 或 Ag(空气)

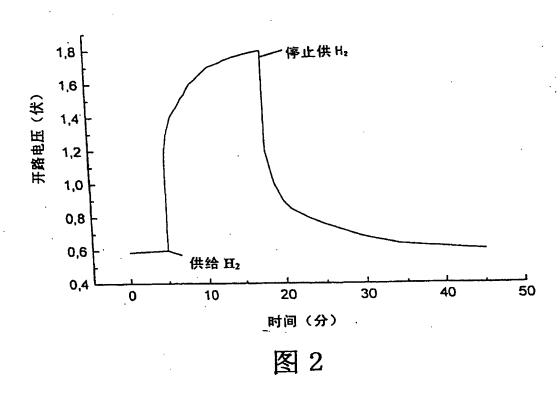
在这种装置中电流增加了几乎一个数量级。用离子掺杂技术制备足够高的电子导电的氧化铈基材料能进一步做出改进。从这个没有电极材料的燃料电池装置我们能清楚地看到 SOFC 技术将被大大简化并降低成本。使用掺杂 Bi₂O₃-基氧化物代替掺杂的氧化铈基氧化物电解质将大大改进电池性能。

例 3(实用装置)

使用氟化物和氢氟化物基复合电解质(质子传导型)和氧化铈-盐(卤化物)复合电解质的燃料电池是实用 ITCFC 装置的典型例子。图 5 展示了一个例子。所有这些新型 ITCFCs 已经示范了其性能很好地达到现行商业化标准。此外,ITCFCs 使用硫酸盐基电解质作为高耐硫的装置能处理高硫含量的燃料,例如天然气或石油精炼过程中的副产品,同时产生电。这种耐硫 CFC 装置可望作为气体预处理站,结合 MCFC 电厂以创造出一种新的发电技术。

本领域普通的技术人员将会理解,上述列举的例子根本上是为了说明的目的而不意味着任何对现行发明的限制。

说 明 书 附 图



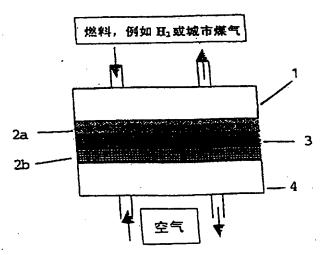
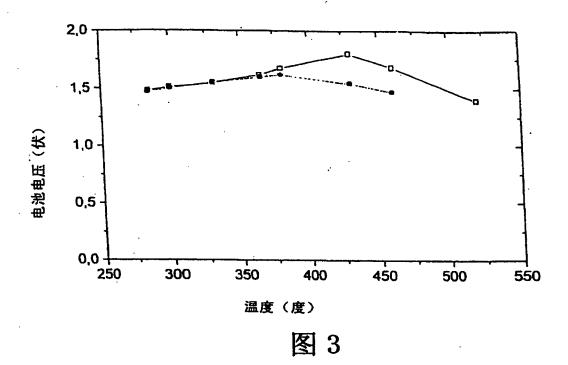


图 1



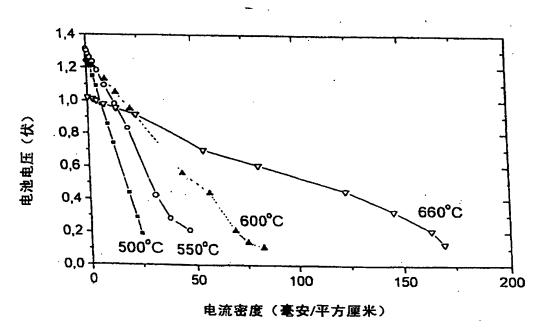
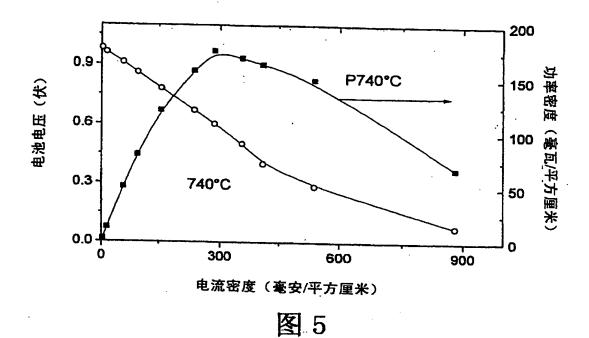
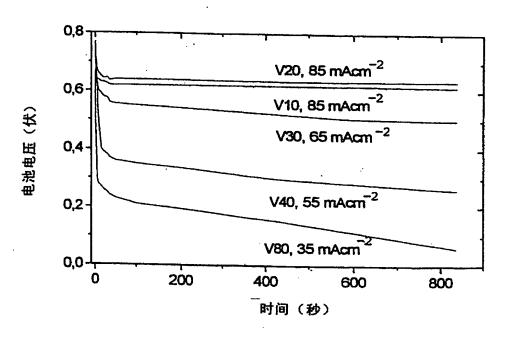


图 4





This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.